

418086

P - 55.315 32

NOH-B MDL
Cas S. 70/16-17
Combinés
Div.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

A nombre de SOLVAY & CIE

Int. Cl.²: C08F

sociedad anónima francesa

con domicilio en rue du Prince Albert, 33, Bruselas,
Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y DE COPOLIMERIZACION
DE OLEFINAS"

(Clase Internacional C08f)

18.12.73

- 1 -



La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas con ayuda de catalizadores organometálicos soportados por un material fibroso.

5 Uno de los objetos de la presente invención reside en la utilización de un soporte catalítico de naturaleza particular, en un procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas.

10 Sin embargo, el objeto esencial de la presente invención reside en la preparación de polímeros y de copolímeros de olefinas reforzados por medio de un material fibroso, que sirve de soporte catalítico.

15 Durante la preparación de materias plásticas reforzadas por materiales fibrosos, tales como fibras de vidrio o fibras de amianto, se puede realizar una unión tan íntima como sea posible entre la matriz polímera y las fibras de refuerzo. La mezcla mecánica raramente da satisfacción a consecuencia de la incompatibilidad entre la matriz y las fibras. Para mejorar la unión entre los
20 dos tipos de materiales, es bien conocido el recurrir a unos "agentes formadores de puentes", que permiten realizar una unión química de los dos materiales. Los "agentes formadores de puentes" conocidos son compuestos polifuncionales capaces de reaccionar por una parte con ciertas zonas en
25 la superficie del material fibroso de refuerzo y por otra



parte con grupos funcionales de la resina. Estos compuestos pertenecen a una u otra de dos categorías generales, a saber, compuestos organometálicos y organosilanos.

Entre los primeros, se pueden citar en particular los complejos orgánicos del cobalto, del cromo, del níquel, del plomo (por ejemplo según la patente de Estados Unidos 2 552 910 del 16.4.1947 de OWENS CORNING FIBERGLASS) y del titanio (por ejemplo según la patente de Estados Unidos 2 710 267 del 17.6.1950 de MONSANTO CHEMICAL).

Entre los segundos, se pueden citar los organosilanos no saturados tales como el vinil-trietoxi-silano, el vinil-trimetoxi-silano, el vinil-tricloro-silano, el vinil-tris($\frac{2}{3}$ metoxi-etoxi)silano (por ejemplo según BROUTMAN y KROCK - Modern Composite Materials - Addison-Wesley Publishing Company - Estados Unidos 1967, p.184).

Los "agentes formadores de puentes" se aplican, por lo general, previamente sobre las fibras de refuerzo o se incorporan a las mezclas mecánicas del polímero y de las fibras antes de su elaboración.

Se ha puesto a punto un procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas que permite mejorar todavía más la unión de los polímeros con un material fibroso de refuerzo.



La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas con ayuda de catalizadores organometálicos, soportados por un material fibroso, caracterizado porque la combinación catalítica utilizada se obtiene haciendo reaccionar en suspensión el material fibroso con un derivado halogenado de un metal de transición, y porque después del lavado con un disolvente orgánico, se activa el producto de esta reacción con un compuesto organometálico escogido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica.

La cantidad de material fibroso elaborado no es crítica. En cantidad menor con respecto al polímero formado, el material fibroso no desempeña más papel que el de un soporte catalítico de naturaleza física particular. En cantidad importante, por ejemplo de 5% en peso o más con respecto al polímero formado, el material fibroso desempeña a la vez el papel de soporte catalítico y de material de refuerzo del polímero.

Se conocen combinaciones catalíticas similares a las que intervienen en el cuadro del procedimiento que es objeto de la invención (Patente francesa 1 516 800 del 21.10.1966 y su adición 93 816 del 1.9.1967 a nombre de la solicitante). En este caso, los soportes catalíticos son compuestos oxidados de metales bivalentes.



Estos soportes pueden tener la misma composición química que los materiales fibrosos considerados en la presente invención. Sin embargo, su naturaleza física, presentados en forma de polvos, conduce a la obtención de polímeros que presentan propiedades diferentes, pero no permite la obtención de polímeros reforzados.

El procedimiento según la invención es aplicable en particular a la preparación de polietileno, de polipropileno y de copolímeros etileno-propileno.

El material fibroso puede ser cualquiera siempre que tenga la facultad, en ciertas condiciones, de mejorar las propiedades y en particular las propiedades mecánicas de los polímeros considerados. Sin embargo, se prefiere utilizar fibras de vidrio o fibras de amianto.

Previamente a su elaboración, el material fibroso se somete, preferiblemente, a un secado prolongado a vacío, por ejemplo a 110-120°C.

El material fibroso puede ser utilizado tal cual o, para mejorar aún más su unión con la matriz polímera, haber sufrido un tratamiento por medio de un agente formadores de puentes. Este último puede ser cualquiera.

La reacción entre el derivado halogenado de un metal de transición y el material fibroso se realiza por calentamiento, al abrigo de la humedad, de la



suspensión del material fibroso en el derivado halogenado del metal de transición puro o en solución y eventualmente extracción del sólido catalítico a una temperatura comprendida entre 40 y 180°C.

5 Los derivados halogenados de metales de transición utilizables en el procedimiento según la invención son escogidos preferentemente entre los bromuros, cloruros, alcoxi-halogenuros y oxi-halogenuros de metales de los grupos IVa, Va y VIa de la tabla periódica y más
10 concretamente entre los derivados clorados del titanio y del vanadio, por ejemplo $TiCl_4$, $VOCl_3$ y VCl_4 .

Los compuestos organometálicos utilizados como activadores pueden ser en particular halogenuros e hidruros organometálicos y derivados completamente alcohilados, por ejemplo halogenuros de dialcohol-aluminio, halogenuros de alcohol-magnesio, hidruros de alcohol-aluminio, hidruros de alcohol-estaño y compuestos orgánicos del silicio que presenten por lo menos un enlace Si-H. Se prefiere, sin embargo, utilizar trialcohol-aluminios.

20 La cantidad de activador a elaborar no es crítica, en tanto este activador esté presente en exceso molar con respecto al metal de transición fijado sobre el material fibroso, que sirve de soporte catalítico.

25 La polimerización y la copolimerización



2601
pueden ser ejecutadas según las técnicas conocidas: en fase gaseosa, es decir, en ausencia de todo medio líquido, disolvente del monómero, o en presencia de un medio de dispersión en el que el monómero es soluble. Como medio líquido de dispersión, se puede utilizar un hidrocarburo inerte, líquido en las condiciones de polimerización, o los propios monómeros, mantenidos en estado líquido bajo su presión de saturación.

Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, están destinados a ilustrar la presente invención. Los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5 se refieren a la preparación de soportes catalíticos.

Preparación del soporte catalítico y reforzante

15 Ejemplo 1

Se someten fibras de vidrio VITRO-STRAND G. (marca registrada) de 0,4 mm de longitud media, lavadas por medio de HF, a un secado a vacío durante 16 h. a 110-120°C.

Se ponen en suspensión 222 g de estas fibras en aproximadamente 100 ml de $TiCl_4$ y se coloca el conjunto a 130°C bajo agitación. Se extrae el sólido por medio de $TiCl_4$ hirviendo.

25 Se vuelve a poner el sólido en suspen-



sión en aproximadamente 100 ml de $TiCl_4$ y se continúa como anteriormente.

Se repite la operación 5 veces. La duración total es de 1 h.

5 El sólido resultante se lava con hexano hasta la eliminación de todo resto de $TiCl_4$ no fijado químicamente y de cualquier traza de cloruro en el disolvente de lavado.

10 El sólido contiene aproximadamente 0,2 g de titanio fijado por kg.

Ejemplo 2

15 Se parte de fibras de vidrio VITRO-STRAND G, lavadas y secadas como en el ejemplo 1, pero habiendo sufrido un tratamiento suplementario por medio de vinil-tricloro-silano.

20 Se ponen en suspensión 286 g de estas fibras en aproximadamente 300 ml de $TiCl_4$ y se lleva el conjunto a $130^{\circ}C$ con agitación. Se continúa la operación como en el ejemplo 1 y se repite 5 veces. La duración total es de 1,75 h.

El sólido final, después del lavado, con tiene 0,04 g de titanio fijado por kg.



Ejemplo 3

Se somete a un secado a vacío a 110-120°C amianto triturado CASSIAR AK (marca registrada).

5 Se ponen en suspensión 10 g de este amianto en aproximadamente 300 ml de $TiCl_4$ y se lleva el conjunto a 130°C con agitación. Se extrae el sólido por medio de $TiCl_4$ hirviendo.

10 Se vuelve a poner el sólido en suspensión en 300 ml de $TiCl_4$ y se continúa como se ha citado anteriormente.

Se repite la operación 5 veces. La duración total es de 1 h.

15 El sólido resultante se lava con hexano hasta la eliminación de cualquier traza de $TiCl_4$ no fijado químicamente y de cualquier traza de cloruro en el disolvente de lavado.

20 El sólido contiene 2,7 g de titanio fijado por kg.

Ejemplo 4

25 Se ponen en suspensión 65 g del mismo amianto secado que en el ejemplo 3 en 1250 ml de $TiCl_4$ y se lleva el conjunto a 130°C con agitación. Se continúa



La operación como en el ejemplo 3 y se repite 5 veces.
La duración total es de 1,75 h.

El sólido final, después del lavado, contiene 3,9 g de titanio fijado por kg.

5

Ejemplo 5

Se parte del mismo amianto secado que en los ejemplos 3 y 4 pero que ha sufrido un tratamiento suplementario de vinilación por medio de un vinil-silano de manera que contiene 0,5 grupos etilénicos-g por kg.

Se ponen en suspensión 9,8 g de este amianto en 300 ml de $TiCl_4$ y se lleva el conjunto a 130°C con agitación. Se continúa la operación como en el ejemplo 3 y se repite 5 veces. La duración total es de 1 h.

El sólido final, después del lavado, contiene 7,9 g de titanio fijado por kg.

20 Polimerización

Ejemplo 6

Se ponen en suspensión 20,3 g del sólido catalítico obtenido en el ejemplo 1 en 1000 ml de hexano, en un autoclave de acero inoxidable.



Se introduce a continuación en esta suspensión tri-isobutil-aluminio, en solución en hexano, en cantidad tal que la relación molar Al/Ti sea de aproximadamente 12. Se lleva a continuación la temperatura del autoclave a 80°C y se introducen hidrógeno y etileno a presiones parciales de 4 y 9,7 kg/cm² respectivamente.

Después de tres h. se recogen 49 g de polietileno que contiene el material fibroso de refuerzo de partida.

Ejemplo 7

Se ponen en suspensión 165 g del sólido catalítico obtenido en el ejemplo 1 en 2000 ml de hexano, en un autoclave de acero inoxidable.

Se introduce en esta suspensión tri-isobutil-aluminio, en solución en hexano, en cantidad tal que la relación molar Al/Ti sea de aproximadamente 12. Se lleva a continuación la temperatura a 80°C y se introducen hidrógeno y etileno a las presiones parciales respectivas de 4 y 9,9 kg/cm².

Después de 3 h, se recogen 309 g de polietileno reforzado.

26



Ejemplo 8

5 Se ponen en suspensión 19 g del sólido catalítico obtenido en el ejemplo 2 en 1000 ml de hexano, en un autoclave de acero inoxidable. Se introduce en esta suspensión tri-isobutil-aluminio, en solución en hexano, en cantidad tal que la relación molar Al/Ti sea de aproximadamente 60.

10 Se lleva a continuación la temperatura 80°C y se introducen hidrógeno y etileno a las presiones parciales respectivas de 4 y 9,6 kg/cm².

Después de 3 h, se recogen 21 g de polietileno reforzado.

15 Ejemplo 9

20 Se ponen en suspensión 243 g del sólido catalítico obtenido en el ejemplo 2 en 2000 ml de hexano, en un autoclave de acero inoxidable. Se introduce entonces tri-isobutil-aluminio, en solución en hexano, en cantidad tal que la relación molar Al/Ti sea de aproximadamente 10. Se lleva a continuación la temperatura a 80°C y se introducen hidrógeno y etileno a las presiones parciales de 4 y 9,7 kg/cm² respectivamente.

25 Después de 3 h, se recogen 283 g de polie-



tileno reforzado,

Ejemplo 10

5 Se ponen en suspensión 8 g del sólido catalítico obtenido en el ejemplo 3 en 1500 ml de hexano, en un autoclave de acero inoxidable. Se introduce en esta suspensión tri-isobutil-aluminio en solución en hexano, en cantidad tal que la relación molar Al/Ti sea de
10 6,6. Se lleva a continuación la temperatura a aproximadamente 80°C y se introducen hidrógeno y etileno a las presiones parciales respectivas de 4 y 8 kg/cm².

 Después de 1 h, se recogen 204 g de polietileno que contiene al material de refuerzo de partida.

15

Ejemplo 11

 Se ponen en suspensión 55,3 g del sólido catalítico obtenido en el ejemplo 4 en aproximadamente
20 3000 ml de hexano en un autoclave de acero inoxidable.

 Se introduce entonces tri-isobutil-aluminio en solución en hexano, en cantidad tal que la relación molar Al/Ti sea de 3,3. Se calienta a continuación a aproximadamente 80°C y después se introducen hidrógeno y etileno a las presiones parciales respectivas de 4 y 2 kg/cm².
25



Después de 10 min, se recogen 261 g de polietileno reforzado.

Ejemplo 12

5

Se ponen en suspensión 9 g del sólido catalítico obtenido en el ejemplo 5 en 1500 ml de hexano, en un autoclave de acero inoxidable. Se introduce entonces tri-isobutil-aluminio en solución en hexano en cantidad tal que la relación molar Al/Ti sea de 4,7. Se lleva a continuación la temperatura a aproximadamente 80°C, y después se introducen hidrógeno y etileno a las presiones parciales respectivas de 4 y 3,8 kg/cm².

Después de 1 h, se recogen 158 g de polietileno reforzado.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Luxemburgo, el 22 de Junio de 1970, bajo el N.º. 61.169, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

19.12.73



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva,
5 que se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento de polimerización y
de copolimerización de olefinas con ayuda de cataliza-
10 dores organometálicos soportados por un material fibro-
so, caracterizado porque la combinación catalítica uti-
lizada se obtiene haciendo reaccionar, en suspensión,
el material fibroso con un derivado halogenado de un me-
tal de transición, y porque después del lavado por un
15 disolvente orgánico, se activa el producto de esta reac-
ción con un compuesto organometálico escogido entre los
derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II,
III y IV de la Tabla Periódica.

2ª.- Procedimiento de polimerización y
20 de copolimerización de olefinas conforme a la reivin-
dicación 1ª, caracterizado porque el material fibroso
que sirve de soporte catalítico es escogido en el grupo
que comprende las fibras de vidrio y las fibras de amian-
to.

25 3ª.- Procedimiento de polimerización y

19.12.73





de copolimerización de olefinas conforme a la reivindicación 1ª, caracterizado porque el material fibroso que sirve de soporte catalítico ha sufrido, previamente a su elaboración, un tratamiento por medio de un agente formador de puentes.

5 4ª.- Procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas conforme a la reivindicación 1ª, caracterizado porque el derivado halogenado de un metal de transición que interviene en la constitución de la combinación catalítica se escoge entre el grupo que comprende a los cloruros, los bromuros, los alcoxi-halogenuros y los oxi-halogenuros de metales de los grupos IVa, Va y VIa de la tabla periódica.

15 5ª.- Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se efectúa la polimerización del etileno.

6ª.- Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se efectúa la polimerización del propileno.

20 7ª.- Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se efectúa la copolimerización del etileno con el propileno.

25 8ª.- Procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas.



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 de Diciembre de 1973
Alberto Esquivel
P. A. Per rouse *Arle*

19.12.73

BPD/.